Optisch-aktive Derivate des Citronellals

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

JEAN-ROBERT RINDERKNECHT

aus Huningue, Haut-Rhin (France)

Imprimerie Union Mulhouse

1925

Optisch-aktive Derivate des Citronellals

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

JEAN-ROBERT RINDERKNECHT
aus Huningue, Haut-Rhin (France)

Imprimerie Union Mulhouse
1925

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr H. Rupe und Dr F. Fichter.

Basel, den 3. Juni 1924.

Prof. Dr F. Zschokke
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Herrn Robert Rinderknecht wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 18. Juli 1925 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 3. Juni 1924 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. In der Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. In der Universitätsbibliothek Basel;
3. In der Schweizerischen Landesbibliothek Bern.

MEINEN LIEBEN ELTERN

UND GESCHWISTERN GEWIDMET

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr H. Rupe, meinem hochgeschätzten Lehrer, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und sie mit Rat und Tat förderte an dieser Stelle gebührend zu danken.

D. V.

Inhaltsverzeichnis.

I. Der Einfluss der dreifachen Bindung auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen . . 61
(erschienen als Publikation, Lieb. Ann. 442, 61—73)

II. Die Reduktion des Citronellals 541
(erschienen als Publikation, Helv. chim., Vol. VII, 541—546)

III. Aufzählung der noch fehlenden Resultate in der unverkürzten Originalfassung 1

Aufzählung der noch fehlenden Resultate in der unverkürzten Originalfassung.

---

a) Die Wirkung der Ablesungsfehler auf die Konstanten der Rotationsdispersion. Sie ist sehr stark für Drehungen unter 10 °.

Publiziert in extenso in der Helv. Chim. VIII, 179—184

b) Ueber einige Derivate des Citronellols und ihr optisches Drehvermögen.

Publiziert in gekürzter Form, Helv. Chim VIII, 169—178

Dargestellt und beschrieben: Citronellylbromid
Citronellylphenylamin und Derivate
Citronellylphenylhydrazin und Derivate
Citronellyltolylhydrazin
Citronellylphenylkarbinol.

Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen;

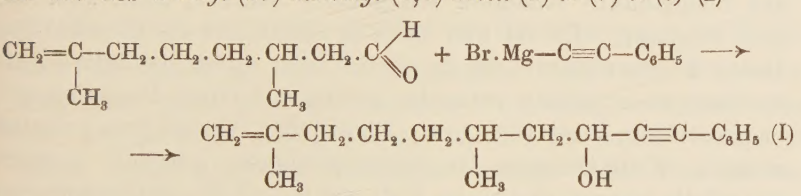
von *H. Rupe.*

XVIII.[1]) Der Einfluß der dreifachen Bindung;

von *Robert Rinderknecht.*

(Eingelaufen am 10. Januar 1925.)

Den Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung bildet ein Carbinol mit einer dreifachen und einer doppelten Bindung, die allerdings weit voneinander entfernt sind. Es entstand durch Einwirkung von Phenylacetylenmagnesiumbromid auf Citronellal. Seine Konstitution ist dadurch eindeutig bestimmt als die des *Phenyl-(10)-dimethyl-(2,6)-decen-(1)-in-(9)-ol-(8)* (I)



Von ihm aus gelangte man durch Wasserabspaltung zu einem Kohlenwasserstoff, dem *Phenyl-(10)-dimethyl-2,6)-decadien-(1,7)-in-(9)*, (II auf Tab. I. S. 65). Seine Formel kann ebenfalls nicht zweifelhaft sein, denn die Doppelbindung kann keine weitere Verschiebung erlitten haben, weil sonst die Asymmetrie des Kohlenstoffatoms in 6 verschwinden würde und damit die optische Aktivität. Nach der Methode von Straus[2]), Kochen mit Zinkkupferpaar in alkoholischer Lösung, wobei das Reduktionsmittel nur die dreifache Bindung angreift und diese in eine doppelte verwandelt, dagegen die neu gebildete konjugierte Doppelbindung nicht angreift, wurde ein neuer Kohlenwasserstoff, das *Phenyl-(10)-dimethyl-(2,6)-decatrien-(1,7,9)*, (III), erhalten.

[1]) Die vorhergehende Abhandlung ist irrtümlich als XVIII bezeichnet worden (A. **440**, 215 [1924]) statt als XVII.

[2]) Straus, A. **342**, 238 (1905).

Denkt man sich die konjugierte Doppelbindung in III in normaler Weise reduziert zu einem Kohlenwasserstoff mit der Doppelbindung zwischen den C-Atomen 8 und 9, so kommt man zu einem Körper, der schon vor längerer Zeit von H. Rupe und Jäger[1]) dargestellt worden war durch Einwirkung von Phenyläthylmagnesiumbromid auf Citronellal und Überführung des zunächst entstandenen Carbinols in das Bromid und Abspaltung von Bromwasserstoff. Wir haben den Körper (Phenyl-(10)-dimethyl-(2,6)-decadien-(1,8): (IV) aufs neue dargestellt und optisch untersucht. Die weitere Reduktion dieser Kohlenwasserstoffe führte nicht mehr zu einheitlichen Verbindungen, da die Reduktion nicht bei der Sättigung der Doppelbindungen in der Nähe des Phenyls stehen blieb, sondern teilweise auch die Doppelbindung am C-Atom 1 angriff. Durch Reduktion des Decadienins II einerseits und des Decadiens IV anderseits entstanden 2 Kohlenwasserstoffe, welche identisch sein sollten. (Phenyl-(10)-dimethyl-(2,6)-decen-(1): (V u. VI). Spez. Gewichte und Siedepunkte stimmten weitgehend überein, nicht aber die spez. Drehung. Es sei hier noch erwähnt, daß die Konstitution dieser Kohlenwasserstoffe in allen Fällen durch oxydative Aufspaltung zu ermitteln versucht wurde, mit Ozon, Permanganat, Salpetersäure, Peroxyden usw. Aber außer Benzoesäure konnten niemals wohldefinierte Oxydationsprodukte erhalten werden. Jedenfalls konnte in keinem Fall auf Grund dieser Oxydationen auf das Vorhandensein eines Ringes geschlossen werden, so daß Ringbildung im Sinne der iso-Pulegol-Synthese aus Citronellal hier ausgeschlossen erschien. Was nun das *optische Drehungsvermögen* dieser Körper betrifft, so interessierte uns in erster Linie das Verhalten des Körpers II mit der Konjugation einer dreifachen mit der doppelten Bindung. Der Körper besitzt die stärkste Drehung unter sämtlichen hier beschriebenen Verbindungen, außerdem ist er rechtsdrehend, während die seinerzeit von H. Rupe und Jäger a. a. O. dargestellten Kohlenwasserstoffe linksdrehend waren. Besonders interessant ist die Tatsache, daß die Rotationsdispersion vollkommen normal ist. Ob die Kurve der Rotationsdispersion normal oder anomal verläuft, können wir zunächst aus den Zahlen für λ_α, $\lambda_0{}^2$ und P. R. D.

[1]) H. Rupe u. Jäger, A. **402**, 149 (1914).

entnehmen. Leider kennen wir diese Konstanten für ganz normal dispergierende Kohlenwasserstoffe dieser Reihe noch nicht sicher, die Anzahl der seinerzeit von Rupe und Jäger dargestellten und polarisierten Verbindungen ist dafür noch nicht genügend. Auch unterscheiden sich die aus jenen Ablesungen berechneten Zahlen ziemlich stark voneinander. Immerhin kommt man zu folgenden Konstanten, welche *vorläufig* als die normalen aufgefaßt werden können:

$$\lambda_\alpha = 652—658;\ \lambda_0{}^2 = 0{,}0345--0{,}040;\ \text{P. R. D} = 121—131;\ \frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C} = 2{,}1.$$

Nähme man aber diese Konstanten als Grundlage, so wäre höchstens der Körper IV als ganz normal dispergierend anzusprechen, alle anderen wären mehr oder weniger anomal, wegen der Unsicherheit dieser Konstanten möchten wir aber dieser Betrachtungsweise keinen größeren Wert beilegen. Wir haben zweitens noch die von Lowry und Dickson[1]) angegebene Prüfung auf normales oder anomales Verhalten, indem man graphisch die reziproken spezifischen Drehungen $\left(\frac{1}{[\alpha]_\lambda}\right)$ aufträgt über die Quadrate der Wellenlängen. Zeigt die Rotationsdispersion eines Körpers normales Verhalten, so erhält man eine gerade Linie, dagegen erhält man Kurven oder Zickzacklinien, wenn anomales Verhalten vorliegt. Aber dies ist nur ein Hilfsmittel von annähernder Genauigkeit, denn es ist eine Folgerung der Drudeschen Formel, die aber, wenn sie nur mit einem Gliede geschrieben wird, auch nur eine Annäherungsformel ist und ebenfalls einen „Gang" besitzt, wie die Formel von Boltzmann und von Stefan. So kommt es, daß häufig nicht ganz gerade Linien erhalten werden, auch wenn sicher normal dispergierende Verbindungen vorliegen. Benützt man nun *diese* Prüfung, so wäre das Carbinol I fast normal, ganz normal der Körper IV und II, während beim Kohlenwasserstoff V bereits eine Anomalie aufzutreten beginnt, der Kohlenwasserstoff VI dagegen wäre sehr stark anomal, ebenso wie der Körper III mit der Konjugation zweier Doppelbindungen.

Das eigentliche Ziel der vorliegenden kleinen Untersuchung, das optische Verhalten eines Körpers kennen zu lernen, welcher

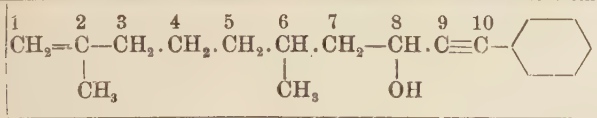
[1]) Lowry und Dickson, J. Chem. Soc. **107**, 1174 (1915).

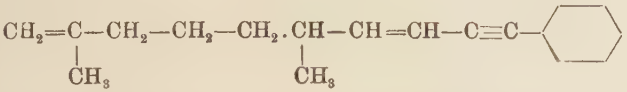
eine *Konjugation einer dreifachen und einer doppelten Bindung* besitzt, war erreicht worden. Die Wirkung dieser Konjugation zeigt sich in einer starken spezifischen Drehung, dagegen ist die Rotationsdispersion zweifellos eine normale; es könnte höchstens eine kleine relative Anomalie vorliegen, was aber noch nicht sicher bewiesen werden kann. Der durch Reduktion aus ihm nach der Strausschen Methode erhaltene Körper III ist auf Grund der berechneten Konstanten als weitgehend *anomal* anzusehen, denn λ_a sowohl als besonders ${\lambda_0}^2$ zeigen eine sehr weit nach rechts verschobene Kurve mit sehr kleinem P. R. D.; auch der Dispersionsquotient weicht von dem normalen sehr stark ab. Das diesem Körper entsprechende normale Reduktionsprodukt IV von Rupe und Jäger, verhält sich in jeder Beziehung normal, ist aber wieder linksdrehend. Ebenso sind die beiden durch katalytische Reduktion entstandenen Kohlenwasserstoffe V u. VI linksdrehend. Kohlenwasserstoff V, der wahrscheinlich noch zu einem Drittel aus dem Decadien besteht, zeigt eine, wenn auch nicht sehr bedeutende Anomalie der Rotationsdispersion, währenddem der durch Reduktion aus Körper III erhaltene Kohlenwasserstoff, der zur Hälfte etwa schon aus vollkommen reduziertem Decanderivat besteht, eine sehr starke komplexe Anomalie der Rotationsdispersion besitzt, sowohl auf Grund seiner Konstanten als auch nach der graphischen Ableitung. Trotzdem zögern wir, diese Anomalie als so bedeutend hinzustellen, der Körper hat eine sehr kleine Drehung, viel kleiner als etwa Dihydro-citronellol, aber es ist schon häufig von uns darauf hingewiesen worden, daß wenn ein asymmetrisches C-Atom mit einer längeren Kette verbunden ist, an deren Ende in ziemlich großer Entfernung, wie das ja hier der Fall ist, eine Phenylgruppe sich befindet, die optische Drehung sehr stark zurückgeht, weit mehr, als wenn am Ende der Kette sich eine Alkylgruppe befände.[1]) Mit dieser Beobachtung steht also diese außergewöhnlich geringe Drehung ganz im Einklang. Nun hat aber vor kurzem der eine von uns[2]) rechnerisch zeigen können, daß, wenn die Drehungen sehr klein werden, unter $[\alpha]_D = 4^0$, die unvermeidlichen Ablesungsfehler

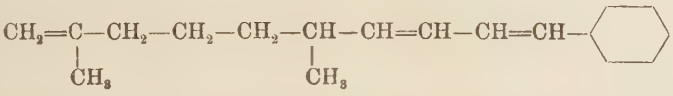
[1]) A. **369**, 365 (1909).

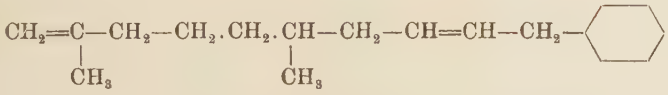
[2]) R. Rinderknecht, noch unveröffentlichte Arbeit.

Tabelle I.

I 

II 

III 

IV 

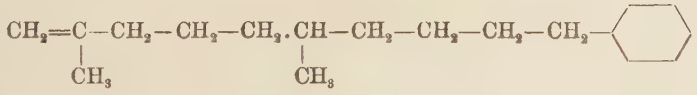
V u. VI 

Tabelle II.

		$[\alpha]_D^{20}$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_c}$	λ_α	λ_0^2	P. R. D.
I	Phenyl-(10)-dimethyl-(2,6)-decen-(1)-in-(9)-ol-(8) . .	+ 6,35°	2,165	619,0	0,0683	161,7
II	Phenyl-(10)-dimethyl-(2,6)-decadien-(1,7)-in-(9) . .	+ 84,35°	2,239	609,5	0,0798	172,3
III	Phenyl-(10)-dimethyl-(2,6)-decatrien-(1,7,9) . . . (Straus)	+ 52,85°	1,796	723,2	0,00162	29,1
IV	Phenyl-(10)-dimethyl-(2,6)-decadien-(1,8)	− 5,76°	1,960	671,6	0,0347	125,1
V	Phenyl-(10)-dimethyl-(2,6)-decen-(1). Mit 37 Proc. Decadien IV. Aus Decadien IV	− 3,74°	1,986	701,2	0,0405	141,0
VI	Phenyl-(10)-dimethyl-(2,6)-decen-(1). Mit 56 Proc. Decan. Aus Decadienin II	− 1,15°	2,041	135,0	0,0495	301,2

auf die Berechnung der Konstanten so stark einwirken, daß diese ganz unsicher werden können.

Aus den hier mitgeteilten Betrachtungen geht hervor, daß eine sachgemäße Prüfung der bisher bekannten Substanzen mit *einem* asymmetrischen Kohlenstoff, die eine Anomalie der Rotationsdispersion aufweisen, eine ebenso wichtige als interessante Aufgabe vorstellt. Ferner zeigt auch diese kleine Untersuchung, daß wir es bei der sogenannten dreifachen Bindung mit etwas ganz anderem — wenigstens in optischer Beziehung — zu tun haben, als bei der Äthylenbindung.

Experimentelles.

Wir versuchten die verschiedenen, zur Darstellung von Phenylacetylen angegebenen Verfahren[1]) und arbeiteten schließlich nach der von John Hessler benützten Methode, die wir noch etwas verbesserten, da nur unter ganz bestimmten Bedingungen auf diesem Wege ordentliche Ausbeuten erhalten werden können. Ein Kupferkolben von etwa $1^1/_2$ Liter Inhalt, welcher ganz in ein Ölbad eintaucht, das auf 200—215° erwärmt ist, wird mit einem großen Überschuß von festem Ätzkali (besser noch von einem Gemisch von Kali und Natron) beschickt. Er ist mit einem gut laufenden und gut wirkenden Rührer versehen, und während nun mittels einer Wasserstrahlpumpe ein mit Lauge und Schwefelsäure gewaschener Luftstrom durch den Kolben hindurchgesaugt wird, läßt man unter kräftigem Rühren ω-Bromstyrol in den Kolben tropfen. Nach kurzer Zeit beginnt aus dem mit dem Kolben verbundenen Kühler ein Gemisch von Wasser, Phenylacetylen und Bromstyrol herauszufließen. Es wird ausgeäthert, der Äther getrocknet, verjagt und das Phenylacetylen unter vermindertem Druck destilliert. Die höchste Ausbeute, die wir erreichten, war 70 Proc. der Theorie, ohne den Luftstrom sinkt die Ausbeute ganz bedeutend.

Phenyl-(10)-dimethyl-(2,6)-decen-(1)-in-(9)-ol-(8). (I.)

Zu einer aus 36 g Bromäthyl und 7,7 g Magnesiumspänen in der üblichen Weise dargestellten Lösung von Äthylmagnesiumbromid, fügte man in 2—3 Portionen 34 g Phenylacetylen und erhitzte die Mischung nach dem Aufhören der lebhaften Äthanentwicklung während 24 Stunden rückfließend auf dem Wasserbad. Phenylacetylenmagnesiumbromid scheidet sich als

[1]) Moureu, A. ch. [7] **25**, 239 (1902). Glaser, A. **154**, 155 (1871). Nef, A. **308**, 268 (1898). Wichers, A. **387**, 279 (1912. Hessler, Am. Soc. **44**, 425 (1922).

helles gelbes schweres Öl ab.[1]) Unter gutem Rühren läßt man innerhalb 2 Stunden zu der eisgekühlten Emulsion 80 g Citronellal (Theorie 52 g) tropfen, gießt nach 12stündigem Stehen auf Eis, macht mit verdünnter Salzsäure sauer und extrahiert mit Äther. Bei der Destillation des Ätherrückstandes unter 14 mm geht von 38—198° ein Vorlauf über, der aus Phenylacetylen, Citronellal und viel iso-Pulegol[2]) besteht (12 g); dann folgt von 198—208° die Carbinolfraktion (49 g). Das Carbinol wird nach dreimaliger fraktionierter Destillation als hellgelbes, ziemlich zähflüssiges Öl vom Siedepunkt 10 mm = 203—204° erhalten. Durch Destillation im Vakuum einer Quecksilberdampfstrahl-Quarz-Pumpe unter einem Druck von 0,01—0,05 mm siedet es bei etwa 124°. Klares ganz schwach grünlichgelbes, zähflüssiges, fast geruchloses Öl, ziemlich schwer löslich nur in Alkohol und in Ameisensäure.

0,2207 g Subst.: 0,6813 g CO_2, 0,1865 g H_2O.

$C_{18}H_{24}O$	Ber. C 84,31	H 9,44
	Gef. „ 84,21	„ 9,45.

		C	D	Hg	F
Rohr = 5 cm .	α_λ	2,24°	3,03°	3,66°	4,85°
d_{20} = 0,9547	$[\alpha]^{20}_\lambda$	4,69	6,35	7,67	10,16°

In Chloroform Lösung unter Kühlung mit Eis-Kochsalz nimmt das Carbinol sofort 4 Atome Brom auf, dann nach längerem Stehen nur wenig mehr. Die Versuche wurden entweder mit einer Chloroformlösung von genau bekanntem Bromgehalt vorgenommen, oder unter Verwendung eines Überschusses von Bromlösung, dann Zusatz von Kaliumjodidlösung und etwas Alkohol und Titration des ausgeschiedenen Jodes mit Thiosulfat. Im Mittel mehrerer Versuche wurden 4,5 Atome Brom aufgenommen. Da die Doppelbindung in der Stellung 1—2 Brom normal addiert, so hat also die Acetylenbindung kaum mehr als 2 Atome Brom aufgenommen.

Versuche zur Darstellung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes.

Es sollte zunächst versucht werden durch Einwirkung von Phosphortribromid die OH-Gruppe durch Brom zu ersetzen, um dann aus dem

[1]) Jositsch, J. Russ. Phys. Chem. Ges. **35**, 431, 1273 (1903). Salkind, J. Russ. Phys. Chem. Ges. **50**, 19 (1918). C. **1923**, I, 646, 1486; III, 1386.

[2]) Iso-Pulegol konnte leicht nachgewiesen werden, indem es durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure zu iso-Pulegon oxydiert wurde, Semicarbazon Schmelzp. 173°.

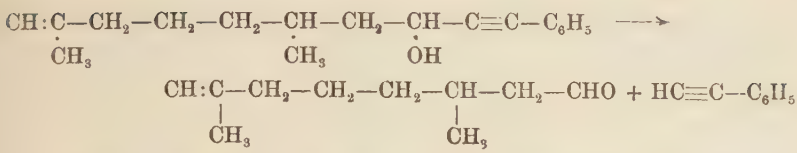
Bromid Bromwasserstoff abzuspalten.[1]) Allein es war nicht möglich auf solche Weise ein reines einheitliches Bromid zu erhalten. Es entstanden Körper, welche 34—35 Proc. Brom enthielten statt ber. 25,08 Proc., so daß anzunehmen ist, daß sich Phosphortribromid irgendwie an die dreifache Bindung angelagert hat, da die Verbindung sich als phosphorhaltig erwies. Auch die Versuche, das Carbinol zu verestern, um dann durch Erhitzen dieser Ester unter Abspaltung von Säure zum Kohlenwasserstoff zu gelangen, schlugen fehl. Beim Behandeln des Carbinols mit Pyridin und Benzoylchlorid entstand wohl intermediär ein Ester, der bei der Destillation unter vermindertem Druck ein Produkt lieferte, das, wie sich später zeigte, zum Teil das gewünschte Decadienderivat enthielt. Auch die Ausbeute war schlecht, und Verwendung von p-Nitrobenzoylchlorid gab kein besseres Resultat. Auch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid unter Variation der Zeitdauer und der Temperatur lieferte statt eines Esters Phthalsäure und Kohlenwasserstoff, aber auch hier in schlechter Ausbeute.

Zum Ziel führte schließlich ein Verfahren, nach welchem das Carbinol unter vermindertem Druck über Aluminiumphosphat destilliert wurde. Ein Rohr von 60—70 cm Länge, das mit Aluminiumphosphat gefüllt ist[2]), wurde in einem elektrisch geheizten Ofen auf 210—240° erhitzt. Mit der hinteren Öffnung war ein Fraktionierkolben verbunden. Vorn war das Rohr vermittels einer Beckmannschen Vorlage mit einer gut wirkenden Wasserstrahlpumpe verbunden. Unter einem Druck von 10 mm destillierte, nachdem zuerst die letzten Spuren Wasser aus dem Aluminumphosphat übergegangen waren, ein gelbes bis grünes dünnflüssiges Öl in die Vorlage. 35 g reines Carbinol lieferten 32 g Rohprodukt, im Aluminiumphosphat bleibt nichts zurück. Beim Destillieren unter 10 mm Druck gehen 3,5 g Vorlauf von 100—172° über, 15 g Hauptfraktion von 172—175° und 12 g Nachlauf von 175—190°, aus welchem durch sorgfältiges Fraktionieren noch eine kleine Menge Kohlenwasserstoff gewonnen werden konnte. Der Vorlauf enthält Phenylacetylen (nachgewiesen durch sein Silbersalz, ferner durch die Überführung in m-Nitrobenzoesäure, Schmelzp. 143—145°, beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure. Es ist also ein Teil der Kette aufgespalten worden zu Citronellal und Phenylacetylen.[3])

[1]) Vergleiche H. Rupe und Jäger, A. **402**, 149 (1914).

[2]) Alaunlösung wurde mit berechneter Menge Phosphorsäure und überschüssigem Ammoniak unter Rühren versetzt, der weiße Niederschlag abgenutscht, gründlich ausgewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst, filtriert und das Phosphat erneut ausgefällt. Das abgenutschte und ausgewaschene Produkt wurde im Vakuum bei 200° getrocknet.

[3]) vgl. Moureu, Bl. III. **25**, 239 (1902); **27**, 3360 (1902); **33**, 151 (1905).



Neben Phenylacetylen fand sich ein menthonartig riechendes Öl, wahrscheinlich das Umwandlungsprodukt des Citronellals.

Phenyl-(10)-dimethyl-(2,6)-decadien-(1,7)-in-(9). (II.)

Siedet unter 10 mm Druck bei 172—175°, im Hochvakuum unter etwa 0,05 mm bei 95°. Hellgelbes, dünnflüssiges, fast geruchloses, stark lichtbrechendes Öl. In den üblichen organischen Lösungsmitteln, außer in Alkohol und Äther ist es leicht löslich.

0,2250 g Subst.: 0,7488 g CO_2, 0,1878 g H_2O.

$C_{18}H_{22}$	Ber. C 90,67	H 9,31
	Gef. „ 90,77	„ 9,34.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 5 cm	α_λ	29,80°	39,30°	48,14°	66,72°
d^4_{20} = 0,9318	$[\alpha]^{20}_\lambda$	63,96	84,35	103,33	143,21

Refraktion.

$n_\alpha = 1{,}54779$ $n_D = 1{,}55378$ $n_\beta = 1{,}56958$

Molekularrefraktion.

	H_α	D	H_β	$M_{H_\alpha - H_\beta}$	
	80,73	81,46	83,37	2,64	
Ber. für $C_{18}H_{22}$, 5 ⊏, ⊏≡	78,223	78,785	80,036	1,778	
Mol. Exaltation	2,507	2,675	3,334	0,862	(47,38 %)

Daß die Konjugation der dreifachen Bindung mit dem Phenylrest und der Äthylenbindung eine beträchtliche Exaltation des Lichtbrechungsvermögens zeigen würde, war von vornherein zu erwarten. Leider haben wir auf diesem Gebiete erst sehr wenige Untersuchungen. Wir können unsere Ergebnisse vergleichen mit den von Moureu[1]) für Phenylacetylen und das von ihm dargestellte Pentenin erhaltenen Zahlen.

[1]) Moureu, C. r. **141**, 892 (1902).

Molekulare Exaltation	H	D	H_β	$H_{\beta-\alpha}$	$H_{\gamma-\alpha}$
Phenylacetylen . .	0,933	1,0466	—	—	1,934
Decadienin	2,507	2,675	3,334	0,862	—
Pentenin	4,118	4,269	—	—	2,124

Diese Zusammenstellung zeigt, daß unser Decadienin ungefähr in der Mitte zwischen diesen beiden Körpern liegt. Seine molekulare Exaltation ist größer als die des Phenylacetylens, die Wirkung der Konjugation macht sich hier deutlich bemerkbar.

Das Decadienin nimmt in Chloroformlösung unter Kühlung mit Eis-Kochsalz sofort 4 Atome Brom auf. Zwei weitere Atome werden beim Stehen in 14 Stunden addiert. Die Bromtitration wurde wie oben beschrieben durchgeführt, indem mit überschüssigem Brom versetzt, dann mit Kaliumjodidlösung und mit Thiosulfat titriert wurde. Nach 34 Stunden waren auf solche Weise 6,6 Atome Brom aufgenommen worden, nach 4 Stunden 5,4. Leitet man in eine Lösung des Kohlenwasserstoffes in Eisessig unter Kühlung trockenen, gasförmigen Bromwasserstoff ein, so erhält man nach der üblichen Aufarbeitung ein dunkelrotbraunes Öl, welches zur Entfernung von Äther 4 Stunden bei 35° evacuiert und dann mehrere Tage im Vakuumexsiccator aufbewahrt wurde. Die Analyse ergab einen Bromgehalt von 35,8 Proc.; für die Anlagerung von 1 HBr wären 25,0 Proc., für 2 HBr 39,9 Proc. zu verlangen.

Phenyl-(10)-dimethyl-(2,6)-decatrien-(1,7,9). (III.)

Die erste Hydrierung des Decadienins wurde nach Straus[1]) ausgeführt. Nach unseren Erfahrungen, die bei Gelegenheit einer anderen Arbeit mit diesem Reduktionsmittel gemacht worden sind, daß die Reduktion nur gut bei Gegenwart von Wasser verläuft, haben wir die Methode etwas verändert. 12 g reines Decadienin gelöst in 150 g Alkohol, 100 g Essigester und 70 g Wasser wurden mit 20 g Zinkkupferpaar (nach einer Angabe von Straus bereitet) versetzt und eine Woche lang rückfließend auf dem Wasserbade gekocht, wobei nach je 2 Tagen 10 g Zinkkupfer hinzugegeben wurden. (Der Kolben beschlug sich innen mit einer Schicht von Zinkoxyd.) Abdestillieren des größten Teiles des Lösungsmittels, Extrahieren mit Äther, Trocknen des Äthers mit Magnesiumsulfat. Beim Destillieren unter 10 mm Druck ging fast alles (10 g) von

[1]) A. 342, 238 (1905).

170—173° über, der Siedepunkt im Hochvakuum bei etwa 0,05 mm liegt bei 95°. Hellgelbes, dünnflüssiges Öl von schwachem Geruch, nicht leicht löslich in Alkohol und in Äther.

0,1853 g Subst.: 0,6105 g CO_2, 0,1660 g H_2O.

$C_{18}H_{24}$	Ber. C 89,92	H 10,07
	Gef. „ 89,88	„ 10,03.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 5 cm	α_λ	18,61°	24,50°	30,01°	33,43°
d^4_{20} = 0,9273	$[\alpha]^{20}_\lambda$	40,15	52,85	64,72	72,11

In Chloroform unter guter Kühlung nimmt der Kohlenwasserstoff sogleich 2 Atome Brom auf. Nach 4 Stunden wurden 4,6, nach 5 Stunden 5,5 Atome addiert.

Katalytische Hydrierung des Decadienins.

20 g des Kohlenwasserstoffs in 200 ccm einer Mischung von gleichen Teilen Alkohol und Essigester gelöst, wurden nach dem Versetzen mit 40 g Nickelkatalysator mit Wasserstoff geschüttelt. Das erste Molekül Wasserstoff wird sehr rasch, das zweite langsamer und das dritte Molekül sehr langsam aufgenommen.

Aufnahme pro $|^{=}$ = 2,03 Liter H_2.

Liter H_2	1,74	3,52	4,50	4,90	5,08	5,33
Stunden	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,5
Liter H_2	5,68	5,90	6,20	6,48	6,55	—
Stunden	5,5	7,5	9,5	11,5	13,5	—

Die Wasserstoffaufnahme blieb nach Addition von 6 Atomen stehen und zwar hauptsächlich deshalb, weil das Hydrierungsprodukt sich aus der Lösung ausschied und so der weiteren Hydrierung entzogen wurde. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator destillierte man den größten Teil des Lösungsmittels unter Verwendung einer Kolonne ab, den Rückstand nahm man nach dem Versetzen mit Wasser in Äther auf. Ebenso wurde der Katalysator mehrere Male mit Äther ausgekocht. Auf solche Weise erhält man ein schwach gelbliches Öl vom Siedepunkt 10 mm = 166—168°. Dünnflüssig, fast geruchlos, schwer löslich in Alkohol und Äther. Im Hochvakuum bei etwa 0,05 ccm Siedep. = 102°.

0,1590 g Subst.: 0,5130 g CO_2, 0,1700 g H_2O. — 0,1721 g Subst.: 0,5549 g CO_2, 0,1841 g H_2O.

$C_{18}H_{30}$	Ber. C 87,72	H 12,28
$C_{18}H_{28}$	„ „ 88,44	„ 11,55
	Gef. „ 88,02	„ 11,96
	„ „ 87,96	„ 11,97.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 5 cm	α_λ	−0,49°	−0,51°	−0,61°	−1,00°
$d^{\frac{1}{2}0}$ = 0,8794	$[\alpha]_\lambda^{\frac{1}{2}0}$	−1,11	−1,16	−1,39	−2,27

Wie schon die Analyse zeigt, ist offenbar die Hydrierung weiter gegangen. Der Körper enthält schon eine gewisse Menge des vollständig hydrierten Decans. Bei der Behandlung mit Brom nimmt er sofort 1 Atom Brom auf, nach 4 Stunden 1,3 und nach 8 Stunden 1,6. Das stimmt mit dem Ergebnis der Analyse ungefähr überein, nach der die Hälfte des Produktes schon aus ganz hydriertem Körper bestehen würde. Es war uns durchaus nicht zweifelhaft, daß mit dieser Art der Reduktion ein einheitliches Produkt nicht erhalten werden konnte, da die Wasserstoffanlagerung mit Sicherheit immer zu weit geht, so daß auch die Doppelbindung in der Stellung 1—2 z. T. reduziert wird.[1])

Zur Gewinnung eines einheitlichen Kohlenwasserstoffes, der die Doppelbindung 1—2 noch intakt besitzt, schlugen wir deswegen einen andern Weg ein. Durch Einwirkung von Phenyläthylmagnesiumbromid auf Citronellal haben Rupe und Jäger[2]) ein Carbinol dargestellt, aus diesem mit Phosphortribromid das Hydrobromid, aus welchem dann mit Natriumäthylat Bromwasserstoff abgespalten wurde, was zur Bildung eines Kohlenwasserstoffes, des Phenyl-(10)-dimethyl-(2,6)-decadien-(1,8) (IV)[3]) führte, dessen Konstitution als sicher betrachtet werden kann.

Dünnflüssiges, farbloses Öl, Siedep. 10 mm = 169,5—171,5°. 20 g dieses Kohlenwasserstoffes löste man in 400 ccm einer Mischung von gleichen Teilen Alkohol und Essigester und

[1]) H. Rupe u. R. Rinderknecht, Helv. chim. VII, 541 (1924). — J. v. Braun u. Kaiser, B. 56, 2268 (1923).

[2]) A. 402, 149 (1914).

[3]) Wir nehmen in diesen Formeln der Einfachheit halber immer die Limonenformel an, obgleich bekanntlich im Citronellal ein Gemisch dieser Formel mit der sogenannten Terpinolenform vorliegt, a. a. O. S. 150.

schüttelte nach Zugabe von 40 g Nickelkatalysator mit Wasserstoff. Die Wasserstoffaufnahme erfolgt mit konstanter Geschwindigkeit in normaler Weise. Wir erhielten nach diesem Verfahren ein farbloses, dünnflüssiges Öl von schwachem Geruch, welches zum größten Teil schon bei der ersten Destillation unter 10 mm von 168—170° überging (18,5 g), unter 0,05 mm liegt der Siedepunkt bei 93°.

0,1653 g Subst.: 0,5375 g CO_2, 0,1663 g H_2O. — 0,1787 g Subst.: 0,5808 g CO_2, 0,1811 g H_2O.

$C_{18}H_{26}$	Ber. C 89,18		H 10,82
$C_{18}H_{28}$	„ „ 88,44		„ 11,55
	Gef. „ 88,71		„ 11,26
	„ „ 88,67		„ 11,31.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 5 cm	α_λ	−1,40°	−1,65°	−1,97°	−2,78°
d^4_{20} = 0,8814	$[\alpha]^{20}_\lambda$	−3,18	−3,74	−4,47	−6,31

Aus der Analyse geht hervor, daß die Reduktion wohl etwas zu früh abgebrochen wurde, denn die Verbindung enthält noch wahrscheinlich etwas unreduziertes Decadien. Bromiert man in der mehrfach beschriebenen Weise, so werden sofort 2 Atome Brom aufgenommen, nach 4 Stunden 2,3 Atome und nach 8 Stunden 2,7.

K.W. aus Decadien (Jäger)	d^4_{20} = 0,8814	Siedep. 168—170°
„ „ Decadienin	d^4_{20} = 0,8794	„ 166—168°

Man sieht, wie die Eigenschaften dieser beiden Kohlenwasserstoffe ziemlich nahe übereinstimmen; wäre bei einer dieser Reduktionen ein Ringschluß zustande gekommen, so hätten sich die physikalischen Eigenschaften bedeutend ändern müssen.

Sonderabdruck aus
HELVETICA CHIMICA ACTA
Volumen VII Fasciculus Tertius.

Die Reduktion des Citronellals

von **H. Rupe** und **R. Rinderknecht**

(30. III. 24.)

Wir hatten in der letzten Zeit Gelegenheit, grössere Mengen von Citronellal aus Citronellol durch katalytische Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel darzustellen, ebenso auch Dihydrocitronellol.

$$CH_2{=}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CHO + H_2 =$$

$$CH_2{=}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2OH + H_2 =$$

$$(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2OH$$

und konnten das optische Verhalten dieser Körper genau untersuchen. Wenn wir es unternehmen, schon jetzt etwas darüber mitzuteilen[1]), so geschieht das besonders im Hinblick auf eine unlängst erschienene interessante Arbeit von *J. v. Braun* und *W. Kaiser*, in der teilweise dasselbe Thema behandelt wird[2]). Diese Autoren reduzierten Citronellal unter Druck bei 150° mit Wasserstoff und Nickel; sie erhielten dabei Dihydro-citronellol, dessen physikalische Konstanten geprüft wurden. Das Drehungsvermögen war: $[\alpha]_D = 2{,}38°$, das spezifische Gewicht $d_4^{19} = 0{,}838$. Diese Zahlen erregten aber bei uns gewisse Bedenken gegen die Reinheit oder Einheitlichkeit dieses Dihydroderivats, und zwar aus folgendem Grunde: Citronellol hat nach einer von *Tiemann* und *Schmidt*[3]) an einem reinen, aus Citronellal mit Natriumamalgam dargestellten Präparate ausgeführten Messung, sowie nach unserer Untersuchung folgende Daten:

	$[\alpha]_D$	d_{20}
Tiemann und *Schmidt*	4,0°	0,8565
Rupe und *Rinderknecht*	4,17°	0,8490

Demnach wäre bei der Reduktion des Citronellols zum Dihydroderivat nach *J. v. Braun* und *Kaiser* die Drehung beinahe um die Hälfte zurückgegangen und das wäre dann einzig durch das Ver-

[1]) Citronellol bildet das Ausgangsmaterial zu zwei jetzt abgeschlossenen Arbeiten der Herren *Rinderknecht* und *Becherer*.

[2]) *J. v. Braun* und *W. Kaiser*, B. **56**, 2268 (1923).

[3]) *Tiemann* und *Schmidt*, B. **29**, 924 (1896).

schwinden der Doppelbindung zu erklären. Nun aber haben sich unsere vielseitigen Erfahrungen auf diesem Gebiete zu einer Regel verdichtet, die besagt, dass eine Äthylenbindung, welche sich in einer solch grossen Entfernung vom asymmetrischen Kohlenstoff befindet, wie das in diesen Körpern der Fall ist, kaum einen merklichen Einfluss auf jenes ausübt, so dass bei ihrem Verschwinden, infolge einer Hydrierung, das ursprüngliche Drehungsvermögen gar nicht oder nur sehr wenig abgeschwächt werden darf; eine Verkleinerung um fast die Hälfte wäre mit dieser Erfahrung unvereinbar. Dazu kommt die verhältnismässig kleine Änderung, welche das spezifische Gewicht beim Übergang vom Citronellol zum Dihydroderivate von *Braun* und *Kaiser* erleidet. Ihr Dihydro-citronellol hat $d_4^{20} = 0{,}838$; das ergibt gegenüber Citronellol eine Differenz von bloss 0,011. Wir haben reines, sorgfältig nach *Tiemann* und *Schmidt* gereinigtes Citronellal mit unserem Nickelkatalysator[1]) und Wasserstoff in wässrig-alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur und ohne Überdruck reduziert und erhielten dabei ein ganz einheitliches Dihydroderivat (3,7-Dimethyl-octanol) von der optischen Drehung $[\alpha]_D^{20} = 4{,}09$ und der Dichte $d_4^{20} = 0{,}8285$. Man sieht, der Drehungsunterschied für gelbes Natriumlicht beträgt für Citronellol und sein Dihydroderivat bloss 0,05°, ist also, wie es unsere Regel verlangt, sehr klein; die beiden Kurven der Rotationsdispersion divergieren nur ganz wenig gegen Blau zu. (Fig. 1.) Dafür

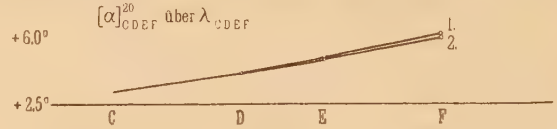


Fig. 1.
1. Citronellol. 2. Dihydro-citronellol.

aber ist die Dichte des hydrierten Körpers um 0,021 kleiner geworden, das ist das Minimum, was bei der Reduktion einer Doppelbindung in derartigen Fällen verlangt werden muss[2]). Während unser Präparat rein roch, geben *Braun* und *Kaiser* an, der Geruch ihres Dihydroderivats habe eine an „Isopulegol erinnernde Nuance" gehabt, und wir können uns aus all diesen Gründen der Ansicht nicht verschliessen, dass ihr Präparat nicht ganz rein war, und dass bei der Reduktion unter Druck und hoher Temperatur irgend ein Ringschluss oder eine Polymerisation, wenigstens teilweise, erfolgte.

Experimentelles.

Reduktion des Citronellals. Citronellal[3]) wurde nach *Tiemann* und *Schmidt* durch die Bisulfitverbindung gereinigt, diese wurde

[1]) Helv. **1**, 452 (1918).

[2]) Z. B. ist die Differenz der spez. Gewichte zwischen dem sehr ähnlich gebauten Methyl-heptenon und Isoamyl-aceton, seinem Hydrierungsprodukte, gleich 0,033.

[3]) Bezogen von *Givaudan & Cie.*, Vernier bei Genf.

scharf abgepresst, und mehrmals in einer Schale mit grösseren Mengen Äther durchgeknetet, dann nochmals abgesogen und abgepresst. Die Zersetzung wurde in der Kälte durch Schütteln mit 15-proz. Natronlauge und Äther durchgeführt. 10 gr frisch im Vakuum destilliertes Citronellal wurden in einer Mischung von 200 cm³ Alkohol und 80 cm³ Wasser unter Verwendung von 20 gr Nickelkatalysator mit Wasserstoff geschüttelt, bis die berechnete Menge davon aufgenommen war, die Absorption erfolgte rasch. Sodann wurde vom Nickel abfiltriert, der Rückstand mehrere Male mit Äther ausgekocht, der Äther verjagt und der Extrakt, mit der alkoholischen Lösung vereinigt, mit 15 gr Kaliumhydroxyd 3—4 Stunden gekocht, zur Zerstörung von eventuell noch vorhandenem Citronellal. Vermittelst Wasserdampfdestillation wurden nacheinander Alkohol und Essigäther und schliesslich Citronellol übergetrieben. Das auf übliche Weise vermittelst Ausäthern usw. gewonnene Citronellol, in einer Ausbeute von 94—98% der Theorie, destillierte fast ganz einheitlich unter 10 mm Druck von 110,5—111,5°. Der Geruch war ganz rein, ohne an Isopulegol zu erinnern. Um den Körper auf die höchstmöglichste Reinheit zu bringen, wurde der Alkohol, da eine Calciumchloridverbindung sich nicht gut herstellen liess, in den Benzoësäure-ester verwandelt, durch Behandeln mit der berechneten Menge Benzoylchlorid in einer Lösung von Pyridin. Nach der üblichen Verarbeitung, Waschen des Ätherauszuges mit Alkalilauge und Salzsäure usw. konnte das Benzoat in einer Ausbeute von 90% der Theorie erhalten werden, vom Sdp. 190° unter 12 mm; im Hochvakuum von ca. 0,02 mm liegt der Siedepunkt bei 110°. Farbloses, leichtbewegliches Öl, der Geruch ist angenehm süsslich, etwas schwächer als der des Citronellals. Auch das im Hochvakuum destillierte Produkt trübt sich immer etwas nach dem Erkalten; die Trübung verschwindet nach tagelangem Stehen.

0,1842 gr Subst. gaben 0,5284 gr CO_2 und 0,1492 gr H_2O
0,2133 gr Subst. gaben 0,6126 gr CO_2 und 0,1760 gr H_2O

$C_{17}H_{24}O_2$ Ber. C 78,35 H 9,29%
Gef. „ 78,34; 78,36 „ 9,15; 9,23%

Die Verseifung erfolgt beim Kochen von 15 gr Ester mit 20 cm³ alkoholischem Kali (1 : 3) fast momentan. Der durch Wasserdampfdestillation auf übliche Weise gewonnene Alkohol destillierte unter 10 mm Druck bei 110,5—111°.

0,1736 gr Subst. gaben 0,4886 gr CO_2 und 0,2011 gr H_2O

$C_{10}H_{20}O$ Ber. C 76,84 H 12,91%
Gef. „ 76,78 „ 12,96%

Dihydro-citronellol. 16 gr reines Citronellal in 400 cm³ Alkohol und 100 cm³ Wasser wurden mit 40 gr Nickelkatalysator geschüttelt. Das erste Mol Wasserstoff war in $1^1/_2$ Stunden aufgenommen, dann erlitt die Kurve der Wasserstoffabsorption einen kleinen Knick (siehe Fig. 2); für die Aufnahme des zweiten Mol, d. h. für die Reduktion

der Doppelbindung, waren dann 12—14 Stunden nötig. Die weitere Aufarbeitung geschah wie oben beschrieben; auch hier ging das Reduktionsprodukt fast ganz einheitlich unter 10 mm Druck bei 105,5° bis 106° über. Farbloses, leicht bewegliches Öl, der Geruch ist fast der gleiche wie der des Citronellols, nur etwas schwächer und weniger süss.

0,1954 gr Subst. gaben 0,5439 gr CO_2 und 0,3379 gr H_2O
0,1756 gr Subst. gaben 0,4878 gr CO_2 und 0,2810 gr H_2O
$C_{10}H_{22}O$ Ber. C 75,86 H 14,00%
Gef. „ 75,94; 75,79 „ 14,14; 13,88%

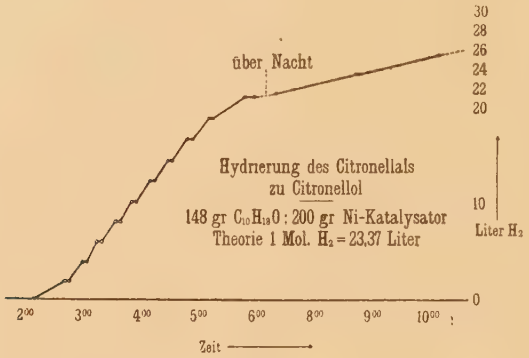


Fig. 2.

Polarisation bei 20°, im 5 cm-Rohr.

	d_4^{20}	$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_{Hg}$	$[\alpha]_F$
Citronellol	0,8501	3,13°	4,14°	4,93°	6,59°
Citronellol, aus dem Benzoat .	0,8479	3,13°	4,17°	4,95°	6,18°
Dihydro-citronellol	0,8288	3,13°	4,09°	4,81°	5,98°

Bestimmung der Refraktion des Dihydro-citronellols.

$n_{H\alpha} = 1{,}43276$; $n_D = 1{,}43417$; $n_{H\beta} = 1{,}42676$: $n_{H\gamma} = 1{,}42484$

	H_α	D	H_β	H_γ	$H_{\beta-\alpha}$	$H_{\gamma-\alpha}$
Gef.	49,611	49,850	50,481	50,841	0,870	1,230
Ber.	49,685	49,903	50,443	50,889	0,889	1,215
	−0,074	−0,053	+0,038	−0,048	−0,019	+0,015
	(0,16%)	(0,10%)	(0,03%)	0,09%	2,5%	0,8%

	$[\alpha]_D$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	λ_α	λ_0^2	P. R. D.
Citronellol	4,17°	1,97	656,0	0,03617	124
Dihydro-Citronellol . .	4,09°	1,92	667,8	0,02492	105.4

Was für uns an dem Ergebnisse der polarimetrischen Untersuchung der beiden Körper am bemerkenswertesten erscheint, ist die ganz unerwartete Tatsache, dass wir hier auf eine Anomalie der Rotationsdispersion stossen. Trägt man nämlich nach *Lowry* und *Dixon*[1]) die reziproken spezifischen Drehungen als Funktion der Quadrate der Wellenlängen auf, dann erhält man keine gerade Linien, sondern Kurven (Fig. 3). Wir hätten es demnach hier mit „komplexer

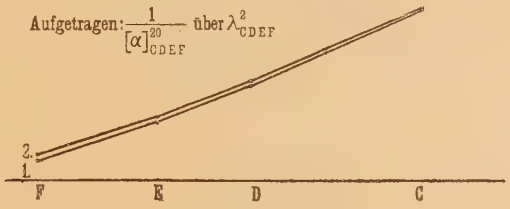


Fig. 3.
1. Citronellol. 2. Dihydro-citronellol.

Anomalie der Rotationsdispersion" zu tun. Citronellol und Dihydrocitronellol verhalten sich ganz gleich. Diese Art der Prüfung ist ja allerdings ein zwar recht praktisches, aber doch nur annähernd genaue Resultate lieferndes Hilfsmittel, denn ihr liegt die Formel von *Drude*

$$\alpha = \frac{K}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$$

zugrunde und auch diese stimmt, solange man sie nur mit einem Gliede schreibt, nie ganz vollkommen[2]).

Stellt man die bisher dargestellten, von der Formel des Citronellols sich ableitenden Körper zusammen[3]), dann zeigt sich für λ_α eine öfters auftretende Zahl von: 654 (im Mittel); für λ_0^2 : 0,0424; und für P.R.D.: 131. Macht man nun die Annahme, das seien die Konstanten für normal dispergierende Körper dieser Reihe, dann fällt sicher das *Dihydro-citronellol* aus dieser Reihe heraus, bei ihm besteht zweifellos eine „relative" Anomalie. Schon in der früheren Arbeit von *Rupe* und *Jäger* fällt auf, wie hier zwei Kohlenwasserstoffe, der aus Citronellal mit Phenyl-magnesiumbromid und mit Allyl-magnesiumbromid dargestellte, stark abweichende Konstanten zeigen; der Einfluss von ungesättigten Resten macht sich hier also in ungewöhnlichem Masse bemerkbar. Wer sich mit solchen Untersuchungen eingehend beschäftigt, der erhält häufig den Eindruck, als ob es asymmetrische Kohlenstoffatome gäbe, die auf konstitutive Veränderungen „empfindlicher" reagieren als andere. Damit soll nicht irgend etwas Irrationales verstanden, sondern einfach *das* gemeint sein, dass die eine oder auch mehrere der

[1]) *Lowry* und *Dixon*, Soc. **107**, 1174 (1915).

[2]) Beiträge zur Klärung dieser Dinge werden demnächst von den Herren Dr. *Krethlow* und Dr. *Bürki* gebracht werden.

[3]) *Rupe* und *Jäger*, A. **402**, 149 (1914).

vier verschiedenen mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen, auf deren Vorhandensein die Nichtüberdeckbarkeit von zwei Formen beruht, stärker als andere Kombinationen beeinflusst werden, und damit auch die Elektronen, durch deren besondere Rotation um die Kohlenstoffzentren nach *Drude* die Rotationsdispersion bedingt wird. Weshalb nun gerade das anscheinend so einfach gebaute Asymmetriezentrum des Citronellols in diese Klasse gehört, lässt sich jedenfalls nur auf das Vorhandensein der einen langen, aliphatischen Seitenkette mit der spiraligen Anordnung ihrer Atome zurückführen. In einer demnächst von uns beiden zu veröffentlichen Arbeit soll näher auf diese Frage eingetreten werden.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

CURRICULUM VITÆ

Jean Robert Rinderknecht von Huningue, Haut-Rhin, France, geboren am 21. August 1896 in Mulhouse, Haut-Rhin, als Sohn des Kaufmanns Robert Rinderknecht, Maire de Huningue, und seiner verstorbenen Ehefrau Noémie, geborene Rosenberg.

Ich besuchte die Primarschule, die untere Realschule und von der oberen Realschule in Basel die 1., 2., 3. und 4. Klasse (1911 bis 1914). Ich wurde im September 1914 mit dem elsässischen Landsturm mobilisiert und machte den ganzen Krieg 1914—1918 mit. Eine schwere Verwundung im Oktober 1918 hielt mich bis August 1919 im Lazarett zurück und verunmöglichte bis Frühjahr 1920 die Aufnahme des Studiums. Meine gesamten Studien erfolgten an der Universität Basel, zuerst in der anorganischen Abteilung bei Herrn Professor Dr Fritz Fichter, dann in der organischen Abteilung bei Herrn Professor Dr Hans Rupe. Im Wintersemester 1921/22 bestand ich das erste Vorexamen (anorganische und physikalische Chemie) und im Wintersemester 1922/23 das zweite Vorexamen (organische Chemie). Im Januar 1923 begann ich unter der Leitung des Herrn Prof. Dr Rupe die vorliegende Arbeit, die ich im Februar 1924 abschliessen konnte.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren: Fichter, Rupe, A. L. Bernoulli, Ruggli, Schmidt, Preiswerk, Reinhard, Hagenbach, Veillon und Zickendraht, denen ich allen, besonders aber den Herren Professoren Rupe und Fr. Fichter zu grossem Dank verpflichtet bin.

Robert Rinderknecht

Huningue, den 6. Mai 1924.